

# PRODUCTION OF BUTENE POLYMER

BEST AVAILABLE COPY

**Patent number:** JP2000239319  
**Publication date:** 2000-09-05  
**Inventor:** OHASHI KOICHI; TAKASHIMA TSUTOMU; KUROKI TERUHISA; TOKUMOTO YUICHI  
**Applicant:** NIPPON PETROCHEM CO LTD  
**Classification:**  
- international: C08F10/08; C08F6/06  
- european:  
**Application number:** JP19990044409 19990223  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2000239319

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a butene polymer having a low fluorine content and a high terminal vinylidene content by subjecting a specific raw material to a liquid phase polymerization by using boron trifluoride as a catalyst under a specific condition to provide the butene polymer having the high terminal vinylidene content, and treating the obtained butene polymer with a specified inorganic treating agent.

**SOLUTION:** A supplied 4C raw material comprising <100 wt.% isobutene, 0.1-500 mmol boron trifluoride based on 1 mol isobutene, and 0.03-1,000 mmol complexing agent such as alcohols are continuously subjected to a liquid phase polymerization at (-100)-50 deg.C with 5 min to 4 hr retention time, and the catalyst in the reaction liquid discharged from the polymerization zone is deactivated. The reaction liquid after the deactivation of the catalyst, if necessary, is distilled to provide a butene polymer containing  $\geq 1$  ppm residual fluorine and having  $\geq 60\%$  terminal vinylidene content, and the obtained butene polymer is treated with an alumina-containing inorganic material to reduce the residual fluorine concentration and to keep the terminal vinylidene content to  $\geq 60\%$  of that before the treatment, and to provide the objective polymer.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239319

(P2000-239319A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 10/08  
6/06

識別記号

F I

C 0 8 F 10/08  
6/06

テ-マ-ト\*(参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-44409

(22) 出願日 平成11年2月23日(1999.2.23)

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72) 発明者 大橋 幸一

神奈川県川崎市中原区上平間612-2

(72) 発明者 高嶋 務

神奈川県川崎市中原区宮内3-23-1-201

(72) 発明者 黒木 輝久

神奈川県川崎市中原区宮内3-23-1-208

(74) 代理人 100083035

弁理士 前島 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プテンポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 末端ビニリデン構造の含有率が高く、かつポリマー中の残留フッ素を実用上問題のない程度まで低減したプテンポリマーを提供する。

【解決手段】 下記工程 (I) ~ (III) からなるプテンポリマーの製造方法、 (I) 特定組成の C<sub>4</sub> 供給原料と、原料中のイソプテンに対し特定のモル比範囲にある三フッ化ホウ素および錯化剤を、重合帯域に添加して連続的に液相重合し、 (II) 重合帯域から流出する反応液中の触媒を失活させ、必要により蒸留を行い、残留フッ素が 1 ppm 以上、末端ビニリデン含有率が 60% 以上のプテンポリマーを得た後、 (III) プテンポリマーの残留フッ素濃度を低減し、かつ末端ビニリデン含有率を処理前の含有率の 60% 以上に保持するように、アルミナ含有無機物により上記プテンポリマーを処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の工程 (I) ~ (III) からなることを特徴とする、フッ素含有率が低くかつ末端ビニリデン含有率の高いブテンポリマーの製造方法、(I) 50 重量%未満のブテン-1、50 重量%未満のブテン-2、100 重量%未満のイソブテン、50 重量%未満のブタン類および 10 重量%未満のブタジエンからなる C<sub>4</sub> 供給原料、該原料中に含まれるイソブテン 1 モルに対し

0.1 ~ 500 ミリモルの三フッ化ホウ素、ならびに該原料中に含まれるイソブテン 1 モルに対し 0.03 ~ 1、000 ミリモルの錯化剤としてのアルコール類および/またはジアルキルエーテル類を、それぞれ重合帯域に添加し、重合温度 -100℃ ~ +50℃ および滞留時間 5 分 ~ 4 時間の範囲で連続的に液相重合し、(II) 前記重合帯域から流出する反応液中の触媒を失活させた後、必要により蒸留を行い、残留するフッ素（以下「残留フッ素」という）が 1 ppm 以上、末端ビニリデン含有率が 60% 以上のブテンポリマーを得て、次に、(III) 該ブテンポリマーの残留フッ素濃度を低減し、かつ末端ビニリデン含有率を処理前の該含有率の 60% 以上に保持するように、アルミナを含有する無機処理剤（以下「アルミナ含有無機物」という）により該ブテンポリマーを処理する。

【請求項 2】 前記工程 (III) により得られる重合体中の残留フッ素含有量が 40 ppm 未満である請求項 1 記載のブテンポリマーの製造方法。

【請求項 3】 前記工程 (III) により得られる重合体中の末端ビニリデン構造の含有率が、工程 (III) による処理前の該含有率の 70% 以上である請求項 1 記載のブテンポリマーの製造方法。

【請求項 4】 前記工程 (III) において、アルミナ含有無機物と、残留フッ素を含有するブテンポリマーとの接触温度が 20℃ 以上 220℃ 以下、好ましくは 50℃ 以上 200℃ 以下である請求項 1 記載のブテンポリマーの製造方法。

【請求項 5】 前記工程 (III) において、アルミナ含有無機物と、残留フッ素を含有するブテンポリマーとの平均接触時間が 1 分以上 5 時間未満である請求項 1 記載のブテンポリマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、C<sub>4</sub> 供給原料と三フッ化ホウ素の触媒とを用い、触媒に由来して残留するフッ素（以下「残留フッ素」という）を実質的に含まず、かつ末端ビニリデン構造の含有率の高いブテンポリマーを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 米国特許第 4,152,499 号公報には、水またはアルコールを錯化剤とする三フッ化ホウ素錯体触媒を用いてイソブテンを重合することにより得ら

れる重合体は、ビニリデン構造の二重結合形式を高い割合で含有するブテンポリマーであって、無水マレイン酸等との間で高率のマレイン化反応が進行することが開示されている。このようにして製造されるマレイン化ポリブテンは、燃料油または潤滑油添加剤などに使用されるので、ポリブテンはその使用時または廃棄時に燃焼等により大気中に放出される。ここで、イソブテンを原料として重合する場合、純イソブチレンを原料とするよりも n-ブテン等も含むいわゆる C<sub>4</sub> 留分を原料とする方が経済的である。しかるに、三フッ化ホウ素錯体を触媒として C<sub>4</sub> 留分を重合する場合には、得られた重合体に触媒に起因するフッ素が含まれる。前記のように、得られたポリブテンは、結局燃焼されて大気中に放出されるので、その中に含まれるフッ素も同時に大気中に放出され、そのフッ素は場合により大気汚染の原因となる。近年、環境保全に対する要望が高まり、たとえわずかな汚染物質であっても問題視されるため、残留フッ素の少ないものが望まれている。このような事情に鑑み、本発明者らは、三フッ化ホウ素錯体を触媒とし、C<sub>4</sub> 留分を重合して得られる重合体中の残留フッ素を減少させる後処理方法として、多くの重合体についてフッ素除去の方法を検討した。

【0003】 ここで、三フッ化ホウ素錯体を触媒とし C<sub>4</sub> 留分を重合して得られる重合体中のフッ素は、無機フッ素のみではなく、有機フッ素としてポリマー鎖に結合しているものもあることが確認された。無機フッ素は水洗、中和等により除去することができるが、これらの常法によって有機フッ素を完全に除去することはできない。このようなフッ素を除去するには従来公知の吸着等では不十分であり、いわばフッ化炭化水素からのフッ素原子の脱離反応によって除去する必要があると考えられる。そのため、各重合反応ごとに除去のための特定の後処理方法を探索する必要がある。例えば、特開昭 57-183726 号公報では、フッ素を含むニッケル系触媒によりブテン留分をオリゴマー化し、得られたオレフィン 3 量体中に含まれるフッ素を、具体的にはシリカゲルで処理することにより除去することを提案している。しかしながら、後記の比較例が示すように、三フッ化ホウ素錯体を触媒として C<sub>4</sub> 留分を重合して得られる重合体

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、三フッ化ホウ素を触媒として C<sub>4</sub> 供給原料を重合し、得られる末端ビニリデン結合の含有率が高い重合体の後処理工

程に供することにより、末端ビニリデン構造の含有率が処理前の含有率の60%以上に維持され、かつポリマー中の残留フッ素が実用上問題の無い程度まで低減されたブテンポリマーを提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、下記の工程 (I) ~ (III) からなることを特徴とする、フッ素含有率が低くかつ末端ビニリデン含有率の高いブテンポリマーの製造方法に関するものである。

(I) 50重量%未満のブテン-1、50重量%未満のブテン-2、100重量%未満のイソブテン、50重量%未満のブタン類および10重量%未満のブタジエンからなるC<sub>4</sub>供給原料、上記原料中に含まれるイソブテン1モルに対し0.1~500ミリモルの三フッ化ホウ素、ならびに上記原料中に含まれるイソブテン1モルに対し0.03~1,000ミリモルの錯化剤としてのアルコール類および/またはジアルキルエーテル類を、それぞれ重合帯域に添加し、重合温度-100℃~+50℃および滞留時間5分~4時間の範囲で連続的に液相重合し、(II) 前記重合帯域から流出する反応液中の触媒を失活させた後、必要により蒸留を行い、残留フッ素が1ppm以上、末端ビニリデン含有率が60%以上のブテンポリマーを得て、次に、(III) 該ブテンポリマーの残留フッ素濃度を低減し、かつ末端ビニリデン含有率を処理前の上記含有率の60%以上に保持するように、アルミナを含有する無機処理剤（以下「アルミナ含有無機物」という）により上記ブテンポリマーを処理する。本発明の第二は、本発明の第一において、工程 (III) 終了後の残留フッ素含有量が40ppm未満であるブテンポリマーの製造方法に関する。本発明の第三は、本発明の第一において、工程 (III) 終了後の末端ビニリデン構造の含有率が工程 (III) 処理前の含有率の70%以上であるブテンポリマーの製造方法に関する。本発明の第四は、本発明の第一の工程 (III) において、アルミナ含有無機物と、残留フッ素を含有するポリマーとの接触温度が20℃以上220℃以下、好ましくは50℃以上200℃以下であるブテンポリマーの製造方法に関する。本発明の第五は、本発明の第一の工程 (III) において、アルミナ含有無機物と、残留フッ素を含有するポリマーとの平均接触時間が1分以上5時間未満であるブテンポリマーの製造方法に関する。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明においては、反応器を備えた重合帯域（反応帯域）において前記C<sub>4</sub>供給原料を連続的に重合する。連続反応器としては、攪拌型反応器、ループ型反応器など任意の形式のものを採用することができる。重合帯域からは未反応成分ならびに生成したブテンポリマーおよび触媒を含む反応液が流出する。C<sub>4</sub>供給原料は、50重量%未満のブテン-1、50重量%未満のブテン

-2、100重量%未満のイソブテン、50重量%未満のブタン類および10重量%未満のブタジエンからなるもの（合計で100重量%）である。この供給原料は、イソブテンのほかに、ブテン-1、ブテン-2およびブタジエンの一定量以上を含むC<sub>4</sub>炭化水素の混合物であり、例えば、ブテン-1、ブテン-2およびブタジエンを合計で5重量%以上含むものであることが好ましい。このようにイソブテンのほかにブテン-1、ブテン-2等の一定量を含有するC<sub>4</sub>炭化水素供給原料を三フッ化ホウ素錯体触媒により重合するときは、多くの場合、かなりの割合のフッ素原子が生成重合体へ混入することを避け得ない。

【0007】上記C<sub>4</sub>炭化水素供給原料の代表例としては、いわゆるC<sub>4</sub>留分があり、例えばエチレンやプロピレンを製造するために、ナフサ、灯油、軽油、ブタン等を分解するクラッカーから流出するC<sub>4</sub>ラフィネートであって、ブタジエンを抽出等により除去したものが例示される。C<sub>4</sub>留分の代表的な組成は、不飽和成分として、約1~40重量%、好ましくは約10~40重量%のブテン-1、約1~40重量%のブテン-2および約10~80重量%、好ましくは約40~70重量%のイソブテン、飽和成分として約10~30重量%のブタン類、ならびに約10重量%未満、好ましくは約0.5重量%以下のブタジエンからなる（合計で100重量%）。この組成範囲である限り特に限定されるものではなく、流動接触分解（FCC）装置からの分解生成物などに含有されるイソブテンを含むC<sub>4</sub>留分であってもよい。そのほか、組成を適宜の手段により変更したものも使用することができる。具体的には、蒸留により組成を変更したり、イソブチレンを追加してイソブチレン濃度を増加させたり、軽度の重合によりイソブチレンをオリゴマー化しイソブチレン濃度を低減し、あるいは接触ヒドロ異性化等の反応によりブテン-1濃度を低減したものなど、上記組成範囲である限り本発明において使用することができる。C<sub>4</sub>留分は、イソブテンの含有率が大きいほど好ましい。しかしながら、例えばC<sub>4</sub>ラフィネートにおいても、イソブテンの含有量は最大70重量%程度である。FCCなどからのC<sub>4</sub>留分では通常さらに低い。またC<sub>4</sub>留分中のブタジエンは存在する場合でも約0.5重量%以下であり、通常は不純物程度の微量である。また原料中の水分は通常10ppm以下に調整することが好ましい。ただし数十ppm程度の水分が含まれていても特に支障なく重合を行うことができる。

【0008】重合反応に使用する触媒としては三フッ化ホウ素を用いる。触媒としての三フッ化ホウ素は、原料のC<sub>4</sub>炭化水素供給原料中に含まれるイソブテン1モルに対して0.1~500ミリモルの割合で重合帯域中に供給する。本発明により得られるポリブテンの分子量の調整は、反応温度と触媒投入量を調節することにより行

うことができる。触媒としての三フッ化ホウ素がこの範囲より少ないと反応が進行し難く、一方これより多いときは副反応等が多く生起するため、いずれも好ましくない。

【0009】さらにまたアルコール類、ジアルキルエーテル類またはそれらの混合物を、錯化剤として、C<sub>4</sub>炭化水素供給原料中に含まれるイソブテン1モルに対し合計で0.03～1.000ミリモルの割合で重合帯域に添加する。錯化剤がこの範囲より少ないと反応が進行し難く、一方これより多いときは副反応等が多く生起し、いずれも好ましくない。ここで、上記アルコール類、ジアルキルエーテル類等はいずれも反応系内において三フッ化ホウ素と錯体を生じ得るものである。したがって本発明においては、アルコール類、ジアルキルエーテル類またはそれらの混合物と三フッ化ホウ素との錯体を反応系外において別途に予備調製し、これを反応系に供給する方法も態様の一つとして採用することができる。このように別途に調製した錯体触媒を反応系に供給する場合においても、C<sub>4</sub>炭化水素供給原料に対する錯体の供給割合は、錯体成分としての三フッ化ホウ素、アルコール類およびジアルキルエーテル類に換算し、それぞれ前記の範囲とすることができる。

【0010】上記錯化剤は、系内に多量に存在するとむしろ重合禁止剤として作用することが多く、そのため緊急停止時の安全性等の観点からは、前記錯化剤としてのアルコール類、ジアルキルエーテル類またはそれらの混合物を三フッ化ホウ素とは別個に反応系に供給する方法が好ましい。一方、錯体を予備調製しておく場合には、重合においてガスとしての三フッ化ホウ素を用いないので取り扱いが容易であり、また触媒供給ラインが1系統ですむ等の利点がある。それぞれの事情に応じて予備調製の錯体を利用したり、または錯化剤を別個に供給する方法を採用することができる。場合によっては両方法を同時に採用することもできる。

【0011】より具体的な錯化剤としてのアルコール類およびジアルキルエーテル類は以下の通りである。アルコール類としては、芳香族またはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の脂肪族アルコールが例示され、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールあるいはベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。上記C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のアルコール類の炭素骨格は、分岐度に制限がなく、直鎖アルキル基、sec-、tert-等の分岐アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは環を含むアルキル基でも差し支えない。これらのアルコールは、単独または適宜の割合で混合して使用することができる。

【0012】ジアルキルエーテル類としては、芳香族またはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の脂肪族の同一または異なる炭化水素

基を有するジアルキルエーテルが例示され、具体的には、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルプロピルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、プロピルブチルエーテル、ジペンチルエーテル、あるいは、フェニルメチルエーテル、フェニルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル等が挙げられる。上記C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の炭化水素基の骨格は、分岐度に制限がなく、直鎖アルキル基、sec-、tert-等の分岐アルキル基または脂環式アルキル基、あるいは環を含むアルキル基でも差し支えない。これらジアルキルエーテルは、単独または適宜の割合で混合して使用することができる。なお、上記アルコール類およびジアルキルエーテル類は、前記の通り適宜の割合で混合して使用することもできる。

【0013】工程(I)における重合は液相重合であり、その温度は-100℃～+50℃、好ましくは-40℃～+10℃の範囲である。この範囲より低温ではイソブテンを含有する液状炭化水素のオレフィン成分の転化率が抑制される。一方、これより高温になると転化率が抑制されるとともに異性化や転位反応等の副反応が起こり、本発明の目的生成物を得ることが困難になる。工業的生産の点からは連続式による方法が経済的かつ効率的であるので、本発明においては連続的に重合を行う。連続式では供給原料の触媒との接触時間が重要であり、本発明による重合反応では接触時間として5分～4時間の範囲であることが望ましい。接触時間が5分未満では十分なイソブテン成分の転化率が得られず、逆に4時間を超えると経済的な損失も多く、また触媒と長時間接触させる場合には、生成したブテンポリマーの異性化や転位反応等の副反応が促進されるため、いずれも好ましくない。ブテンポリマーの製造における商業的な採算性を良好にするには、C<sub>4</sub>留分、例えばC<sub>4</sub>ラフィネート中のイソブテン成分の転化率がより高いことが望ましいが、本発明の重合条件を採用すればイソブテンの転化率として80～100%を達成することが可能である。

【0014】重合後、重合帯域からは、前記の通り未反応成分ならびに生成したブテンポリマーおよび触媒を含む反応液が流出する。工程(II)においては、上記反応液について、常法に従い、適宜の失活剤、例えば水、アルカリ水、アルコール等により触媒を失活させる。触媒の失活後、必要に応じ中和、水洗を行って触媒残さを取り除き、適宜に蒸留を行うことによりブテンポリマーが得られる。

【0015】上記のように、重合触媒として三フッ化ホウ素を、錯化剤としてアルコール、ジアルキルエーテル等を用い、イソブテンを含有するC<sub>4</sub>炭化水素供給原料を液相重合することによって、末端ビニリデン含有率が60%以上の高い割合で含むブテンポリマーを得ること

ができる。しかしながら、このポリマー中には触媒に由来する残留フッ素が 1 ppm 以上、通常は 5 ppm 以上、例えば数十 ppm の濃度で含まれている。この残留フッ素は、常法により失活およびそれに続く水洗を行っても除去することが困難な有機フッ素である。

【0016】次に本発明では、工程 (III) において、得られたブテンポリマーについてアルミナ含有無機物により脱フッ素処理を行う。この工程においては、残留フッ素を除去する際に、高い末端ビニリデン結合の含有率を少なくともそのまま維持することが肝要である。具体的には、末端ビニリデン含有率が本工程による脱フッ素処理前の含有率の 60% 以上、好ましくは 70% 以上を保持するように残留フッ素濃度を低減する。本工程でアルミナ含有無機物と接触させるブテンポリマーは、触媒失活後のものであればよく、失活、水洗後における蒸留の有無に制限はない。粘度が高い場合は、アルミナ含有無機物との接触効率を高めるため、不活性な溶媒で希釈することが好ましい。このような不活性な溶剤としては、ノルマルヘキサン、イソヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤が好ましい。

【0017】脱フッ素温度は、液粘度やアルミナ含有無機物の種類によって異なるが、好ましくは 20℃～220℃、さらに好ましくは 50℃～200℃である。この範囲より処理温度が高いと残留フッ素は低減されるが、末端ビニリデンの異性化が進行して末端ビニリデン構造が損なわれ、一方、温度が低いと異性化は生じないが、ポリマー中の残留フッ素が低減されないかまたは十分な低減効果が得られないため、いずれも目的を達することができない。接触時間は、粘度および温度により影響を受けるが、約 1 分～5 時間の範囲である。この範囲より短いと接触が不十分であり、長いと設備費が増大し好ましくない。

【0018】また、使用するアルミナ含有無機物は、アルミナを主として含む限り特に限定されない。シリカ・アルミナを用いることもできる。また、これらを適宜にアルカリおよびアルカリ土類金属により含浸処理することができる。しかしながら、通常は、ナトリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量が 0.5 重量% 以下のアルミナ等を用いれば十分である。また処理のし易さという工業的見地から考えれば、アルミナ含有無機物は粉末状よりも球状、円柱状、リング状などの形状の成形品の方が好ましい。

【0019】脱フッ素処理の方法は、固定床、流動床などの常法を採用することができる。好ましくは固定床流通式により接触させる。脱フッ素処理後、溶媒を使用した場合などには、適宜に蒸留することによりブテンポリマーを得ることができる。本工程の処理によりブテンポ

リマーを回収することにより、残留フッ素濃度が好ましくは 40 ppm 未満まで低減され、かつ末端ビニリデン含有率が当該処理前の末端ビニリデン含有率の値に対して 60% 以上、好ましくは 70% 以上の高い値に保持されたブテンポリマーが得られる。このブテンポリマーは、末端ビニリデン結合の含有割合が高いので無水マレイン酸等との間で高率のマレイン化反応が進行するため有用である。また実質的に残留フッ素が存在しないので、得られたブテンポリマーまたはその変性物を燃料とともに燃焼するような場合においても、大気中へのフッ素の放出が少なく、したがって環境保全の面からも有用である。

【0020】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【実施例】＜実施例 1＞

(製造工程) 4 リットルの循環式反応槽に、C<sub>4</sub> 留分 (23.8 重量% のブテン-1、12.4 重量% のブテン-2 および 51.6 重量% のイソブテン、飽和成分として 12.2 重量% のブタン類ならびにトレースのブタジエン (合計で 100 重量%) を含む) を毎時 4 リットルの流量で供給し、イソブチレンに対して 0.15 重量% の三フッ化ホウ素および 0.14 重量% のエタノールをそれぞれ別に反応槽に供給した。反応温度を -10℃、LHSV を約 1 hr<sup>-1</sup> として連続的に重合を行った。

【0021】(失活、水洗工程) 得られた反応液を 2% NaOH 水溶液で処理して、触媒の失活および中和を行い、さらに脱イオン水で 2 回洗浄を行った。洗浄後、乾燥して蒸留することにより、数平均分子量 1,300、末端ビニリデン含有率 91%、残留フッ素濃度 78 ppm のブテンポリマーが得られた。

【0022】(残留フッ素除去工程) 容量 100 cc の固定床容器に、150℃で 2 時間減圧乾燥した活性アルミナ (PROCATALYSE 社製、商品名: PSG-D25) を粒径 0.5 mm から 1.4 mm に粉碎して充填した。この充填容器に、先のブテンポリマーをイソパラフィン溶剤で粘度 30 ポイズになるように希釈したものを、温度と WHSV を変えて通過させ、充填容積に対する通油倍数 24 における時点のサンプルを採取し、ブテンポリマーの末端ビニリデン含有率と残留フッ素濃度とを測定した。なお、数平均分子量を GPC ((株) 島津製作所製) により、末端ビニリデン含有率を NMR (日本電子 (株) 製) により、また残留フッ素濃度を Wickbold-比色法によりそれぞれ測定した。処理後の残留フッ素濃度、および末端ビニリデン含有率の測定結果を第 1 表に示す。

【0023】

【表 1】

第1表

	WHSV		
	1 hr <sup>-1</sup>	2 hr <sup>-1</sup>	4 hr <sup>-1</sup>
150℃	1以下 79/91	1以下 83/91	1以下 88/91
130℃	1以下 91/91	1以下 88/91	—
110℃	1以下 91/91	1以下 90/91	—
90℃	1以下 91/91	2 89/91	—
70℃	3 90/91	—	—

上段：処理後の残留フッ素濃度 (ppm)

下段：末端ビニリデン含有率 (%、処理後/処理前)

【0024】＜比較例1＞分子量1,800、残留フッ素濃度130ppm、末端ビニリデン含有率88%のブテンポリマーを、シリカゲルとの接触効率を高める目的でノルマルヘキサンを用いて50%に希釈した。このとき液の粘度は5センチポイズであった。この希釈ポリマー100mlに、燥窒素気流下において150℃で予め加熱したシリカゲル（商品名：シルビード(Silbead)N、水沢化学工業(株)製）27gを投入し、室温で1時間攪拌した。処理後のブテンポリマーの末端ビニリデン含有率は88%であり、フッ素含有量は66ppmであった。したがって、三フッ化ホウ素錯体を触媒としてC<sub>4</sub>留分を

重合して得られるブテンポリマーの場合には、シリカゲルによる処理を行ってもフッ素を十分に除去することはできない。

## 【0025】

20 【発明の効果】本発明の方法によれば、得られるブテンポリマーの末端ビニリデン結合の含有割合が高いため、無水マレイン酸等との間で高率のマレイン化反応が進行するため好ましい。また実質的に残留フッ素が存在しないので、ブテンポリマーまたはその変性物を燃料とともに燃焼するような場合においても大気中へのフッ素の放出が少なく、環境保全の面において有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 徳本 祐一  
神奈川県茅ヶ崎市香川1733-3

Fターム(参考) 4J100 AA04P AA05Q AA06R AS02S  
CA06 CA27 FA12 GA22